

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



In re application of :
Fujio TANAKA : METHOD OF REGENERATING ION
Takashi ADACHI : EXCHANGE RESIN
Toshimi SUZUKI :
Mutsuro NOGUCHI :
Tomoaki KOBAYASHI :
Serial No. Not Yet Assigned :
Filed Concurrently Herewith :
Pittsburgh, Pennsylvania
May 14, 2001

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

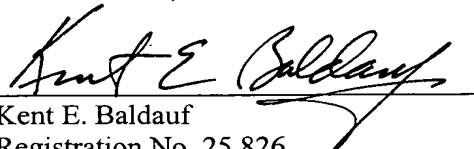
Attached hereto are certified copies of Japanese Patent Application Nos. 2000-186902 and 2000-380503, which correspond to the above-identified United States application and which were filed in the Japanese Patent Office on June 21, 2000 and December 14, 2000, respectively.

The priority benefits provided by Section 119 of the Patent Act of 1952 are claimed for this application.

Respectfully submitted,

WEBB ZIESENHEIM LOGSDON
ORKIN & HANSON, P.C.

By


Kent E. Baldauf
Registration No. 25,826
Attorney for Applicants
700 Koppers Building
436 Seventh Avenue
Pittsburgh, PA 15219-1818
Telephone: 412-471-8815
Facsimile: 412-471-4094

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

J1002 U.S. PTO
09/854807
05/14/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 6月21日

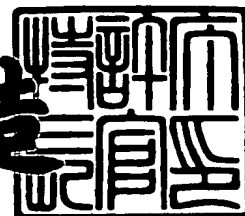
出 願 番 号
Application Number: 特願2000-186902

出 願 人
Applicant (s): 三徳化学工業株式会社

2001年 2月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3003839

【書類名】 特許願

【整理番号】 QS-323P010

【提出日】 平成12年 6月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 田 中 富士夫

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 安 達 孝

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 鈴 木 俊 美

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 野 口 睦 郎

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 小 林 知 章

【特許出願人】

【識別番号】 300046821

【氏名又は名称】 三徳化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0008742

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 イオン交換樹脂の再生方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

使用済みイオン交換樹脂を充填した再生塔のイオン交換樹脂を再生するに際し、再生塔内上部より、再生剤水溶液を下方に通液した後、超純水を再生塔の下方より上方に通液する操作を一工程とし、その工程を少なくとも 2 回繰り返すことを特徴とするイオン交換樹脂の再生方法。

【請求項 2】

再生剤水溶液の通液量が $1 \sim 5 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であり、超純水の通液量が $10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であることを特徴とする請求項 1 に記載のイオン交換樹脂の再生方法。

【請求項 3】

前記再生塔において、イオン交換樹脂、再生剤および超純水との接触部は、フッ素樹脂、塩化ビニール樹脂またはポリオレフィン樹脂から構成されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のイオン交換樹脂の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明はイオン交換樹脂の再生方法、特に、不純物の残留分が極めて少ないイオン交換樹脂の再生方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

過酸化水素水は、紙、パルプの漂白、化学研磨液等の多くの分野で広く利用されているが、近年、シリコンウエハの洗浄剤や半導体工程の洗浄剤などの電子工業分野における利用が増大し、これにともない、過酸化水素水中の種々の不純物を極力低減した高純度な品質が要求されている。

【0003】

ところで一般に、過酸化水素は、現在では、主にアントラキノン法により製造

されている。その製造方法は、まず 2-アルキルアントラキノンなどのアントラキノン誘導体を、水不溶性の溶媒中で水素化触媒の存在下で水素化してアントラヒドロキノンとし、触媒を除去した後、空気により酸化することによって 2-アルキルアントラキノンと再生するとともに、このとき生成する過酸化水素を水で抽出することによって過酸化水素含有水溶液を得る方法である。この方法をアントラキノン自動酸化法という。このアントラキノン自動酸化法によって製造された過酸化水素水中には、装置材質などに起因する Al、Fe、Cr、Na、Si などの無機イオン・化合物不純物が含まれている。このため、過酸化水素水は、使用される品質要求に応じて、これらの不純物を除去して、より高純度に精製する操作が行われている。

【0004】

特に、前記した電子工業分野では、過酸化水素水も極めて高純度のものが要求され、過酸化水素水中の有機不純物を 10 ppm 以下、金属イオン不純物を 1 ppb 以下とすることが要求されている。通常、過酸化水素水溶液中の不純物の除去方法としては、一般的にイオン交換樹脂、キレート樹脂、吸着樹脂等による処理が知られており、これらの樹脂等を用いて不純物の除去処理を工業的に実施する場合には、操作性に優れた除去効率の高い連続通液法（カラム法）が一般的に使用されている。

【0005】

こうして使用されたイオン交換樹脂は、通常、再生剤によって再生される。たとえば、アニオン交換樹脂の場合、そこで、アニオン交換樹脂塔にアルカリ水溶液を通液し、次いで、酸性水溶液を通液したのち、再度アルカリ水溶液を通液して再生させている。

しかしながら、このように従来より行われていた方法では、イオン交換樹脂中に再生剤が混入してしまうことがあり、その結果、充分に原料過酸化水素水中のイオン性不純物を除去できないという問題があった。また、このような方法では、イオン交換樹脂層内に溝が形成され（この現象をチャネリングという）、その溝を再生剤の多くが通過しイオン交換樹脂と再生剤の接触が不均一になり、結果としてイオン交換樹脂を均一に再生できないという問題点もあった。さらには、

このイオン交換樹脂の再生は、原料過酸化水素水を処理した後の精製塔内で行われているので、精製塔内に再生剤が残留し、精製過酸化水素水中に少しずつ混入していくことがあった。さらに、イオン交換樹脂の再生中は、精製にイオン交換樹脂塔が使用できないため、精製過酸化水素水の生産効率が低くなるという問題もあった。

【 0 0 0 6 】

このような状況のもと、本発明者らは、前記問題点を解決すべく鋭意検討したところ、使用済みイオン交換樹脂を再生塔に充填してイオン交換樹脂を再生し、しかも再生塔内上部のノズルより、再生剤水溶液を下方に通液した後、超純水を再生塔下方より上方に通液する操作を一工程とし、その工程を少なくとも2回繰り返してイオン交換樹脂を再生することによって、不純物の残留分が極めて少ないイオン交換樹脂が再生できる上に、イオン交換樹脂を均一に再生でき、再生剤が精製塔に混入することなく、しかも過酸化水素水の精製を中断させることもなく、効率よく行うことができることを見出して、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 7 】

【発明の目的】

本発明は、不純物の残留分が極めて少ないイオン交換樹脂の再生方法を提供することを目的としている。

【 0 0 0 8 】

【発明の概要】

本発明に係る精製過酸化水素水の製造方法は、
使用済みイオン交換樹脂を再生塔に充填してイオン交換樹脂を再生するに際し、再生塔内上部より、再生剤水溶液を下方に通液した後、超純水を再生塔下方より上方に通液する操作を一工程とし、その工程を少なくとも2回繰り返すことを特徴としている。

【 0 0 0 9 】

このように、イオン交換樹脂を再生すると、イオン交換樹脂層内にチャネリングを生じて不均一な再生になることもなく、効率よく均一にイオン交換樹脂が再生できる。また、本発明ではイオン交換樹脂の再生を、精製塔と別のイオン交換

樹脂塔を用いて行うため、精製塔へ再生剤が混入することもなく、過酸化水素の精製工程を中断する必要もない。

【 0 0 1 0 】

再生剤水溶液の通液量が $1 \sim 5 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であり、超純水の通液量が $10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であることが好ましい。

前記再生塔において、イオン交換樹脂、再生剤および超純水との接触部は、フッ素樹脂、塩化ビニール樹脂またはポリオレフィン樹脂から構成されることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る精製過酸化水素水の精製方法について具体的に説明する。

本発明では、使用済みイオン交換樹脂を再生するに際し、再生塔内上部より、再生剤を下方に通液した後、超純水を再生塔下方より上方に通液することを特徴としている。

【 0 0 1 2 】

このような本発明を、図 1 のフロー図を用いて詳述する。図 1 は、本発明に係るイオン交換樹脂の再生方法の一実施例を示すフロー図であり、図 1 中、符号 10、11 は配管ライン、12 は再生塔、13 は上部ノズル、14 は下部ストレーナー、15 は上部ストレーナーを示す。

過酸化水素水を精製するために使用されたイオン交換樹脂は、精製塔よりバキュームなどによってスラリー状で吸引され、再生塔上部のストレーナー 14 より、水懸濁体として、再生塔 12 内に圧送される。再生剤水溶液は配管ライン 10 を通って、上部ノズル 13 から供給され、下部ストレーナー 14 より排出される。超純水は配管ライン 11 を通って、下部ストレーナー 14 より供給され、上部ストレーナー 15 より排水される。

【 0 0 1 3 】

すなわち、再生剤水溶液は、図 1 に示されるように再生塔内上部より、下部に向かって通液され（これを下降流という）、超純水は、再生塔の下方より上方に通液される（これを上昇流という）。本発明では、このような一連の操作を一工

程として、この工程を少なくとも2回繰り返す。

また、最後の超純水洗浄においても、下降流と上昇流を9回～18回繰り返しながら樹脂量の30～60倍の体積の超純水で洗浄する。

【0014】

このように再生するとイオン交換樹脂が収縮・膨潤を繰り返すため、交換樹脂の内部まで洗浄できる。また、チャネリングは壊されるため、イオン交換樹脂全体が均一に再生できる。

下部ストレーナー14は、図2に示されるように、側面の孔から超純水が通液できるものが好ましい。図2は、下部ストレーナーの概略断面図を示すものであり、図2のように側面に孔があるものを使用すると、イオン交換樹脂がストレーナーにつまることがなく、均一にイオン交換層内に超純水を通液でき、またストレーナーがイオン交換樹脂の重量にも耐え、一度に大量のイオン交換樹脂が再生できる。

【0015】

再生剤水溶液の通液量は、 $1 \sim 5 \text{ Hr}^{-1}$ 好ましくは $1 \sim 4 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であり、超純水の通液量は、 $10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 好ましくは $10 \sim 25 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であることが望ましい。

本発明で使用される再生塔において、イオン交換樹脂、再生剤および超純水との接触部、すなわち、送液用の配管および再生塔内壁は、フッ素樹脂、塩化ビニール樹脂またはポリオレフィン樹脂から構成されることが好ましい。このような構成部材から構成されていると、これらの構成部材からの不純物の混入を抑制することができる。

【0016】

フッ素樹脂としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン樹脂（PTFE）と四フッ化エチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂（PFA）、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂（FEP）、ポリトリフルオロクロロエチレン樹脂（PCTFE）、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体（ETFE）、ポリフッ化ビニリデン樹脂（PVDF）、ポリフッ化ビニル樹脂（PVF）等が使用される。ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、

ポリプロピレンなどが使用される。

【0017】

再生されるイオン交換樹脂としては、アニオン交換樹脂、カチオン交換樹脂のいずれにも適用可能である。また、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混床も使用することができる。本発明では、特にイオン交換樹脂を単床のものに適用されることが望ましい。

本発明で使用されるカチオン交換樹脂としては、強酸性カチオン交換樹脂として公知の H^+ 型カチオン交換樹脂が使用される。 H^+ 型カチオン交換樹脂としては、スルホン酸基を有し、網目状分子構造からなる強酸性カチオン交換樹脂が好ましい。このような H^+ 型カチオン交換樹脂としては、たとえばPK216、SK-1B、IR-120Bなどが使用される。

【0018】

H^+ 型カチオン交換樹脂を再生する場合には、硫酸、塩酸などの公知の無機酸水溶液が使用される。再生剤水溶液中の無機酸濃度としては、5～15重量%好ましくは5～12重量%の範囲にあるものが好適に使用される。このような再生剤の使用量は、処理するカチオン交換樹脂の樹脂量（体積）の3倍以上、好ましくは4～12倍の範囲にあることが望ましい。

【0019】

また、本発明で使用されるアニオン交換樹脂としては、炭酸イオン型または炭酸水素イオン型、水酸化物イオン型、フッ化物イオン型等を用いることも可能であり、これら以外のイオン型のものを使用してもよい。

このようなアニオン交換樹脂は、一般にはスチレンージビニルベンゼン架橋共重合体をクロロメチル化後、アミノ化をトリメチルアミン、ジメチルエタノールアミンで行い4級化して得られる強塩基性樹脂、スチレンージビニルベンゼン架橋共重合体で第1ないし第3級アミンを交換基とする弱塩基性樹脂、アクリル酸系架橋重合体で第3級アミンを交換基とする樹脂、ピリジル基または置換ピリジル基を有するポリマーからなるピリジン系アニオン交換樹脂などが使用される。このうち、第4級アンモニウム基を有する強塩基性アニオン交換樹脂が好ましく使用される。このような第4級アンモニウム基のアニオン交換樹脂としては、多

くの種類のものが市販されている。たとえばダイヤイオンのPAシリーズ（たとえばPA-316、PA416）、SAシリーズ（たとえばSA-10A、SA-20A）、アンバーライトのIRAシリーズ（たとえばIRA-400、IRA-410、IRA-900、IRA-904）が代表例として挙げられる。これらの樹脂は一般に塩化物イオン型で上市されている。

【0020】

アニオン交換樹脂の再生剤は、目的とするイオン型により適宜選択されるが、炭酸イオン型および炭酸水素イオン型のアニオン交換樹脂の場合、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどの公知の炭酸塩または炭酸水素塩が再生剤として使用される。また水酸化物イオン型のアニオン交換樹脂の場合、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの強アルカリが再生剤として使用される。フッ化物イオン型のアニオン交換樹脂の場合、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アンモニウムが再生剤として使用される。

【0021】

再生剤水溶液中の塩濃度としては、水酸化物イオン型では2～10重量%好ましくは2～8重量%、炭酸イオン型または炭酸水素イオン型では5～15重量%好ましくは5～12重量%、フッ化物イオン型では1～4重量%好ましくは1～2重量%の範囲にあるものが好適に使用される。このような再生剤の使用量は、処理するアニオン交換樹脂の樹脂量（体積）の3倍以上、好ましくは4～10倍の範囲にあることが望ましい。

【0022】

こうして処理されたイオン交換樹脂は、バキュームなどによって吸引され、供給口（図示せず）より水懸濁体として、使用される精製塔に圧送され、粗過酸化水素水の精製用に使用される。

【0023】

【発明の効果】

本発明によれば、再生時にイオン交換樹脂層内にチャネリングを生じて不均一な再生になることもなく、効率よく均一にイオン交換樹脂が再生できるとともに

、またイオン交換樹脂の再生を、精製塔と別のイオン交換樹脂塔を用いて行うため、精製塔へ再生剤が混入することもなく、過酸化水素の精製工程を中断する必要もない。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明に係るイオン交換樹脂の再生方法を示す概略図である。

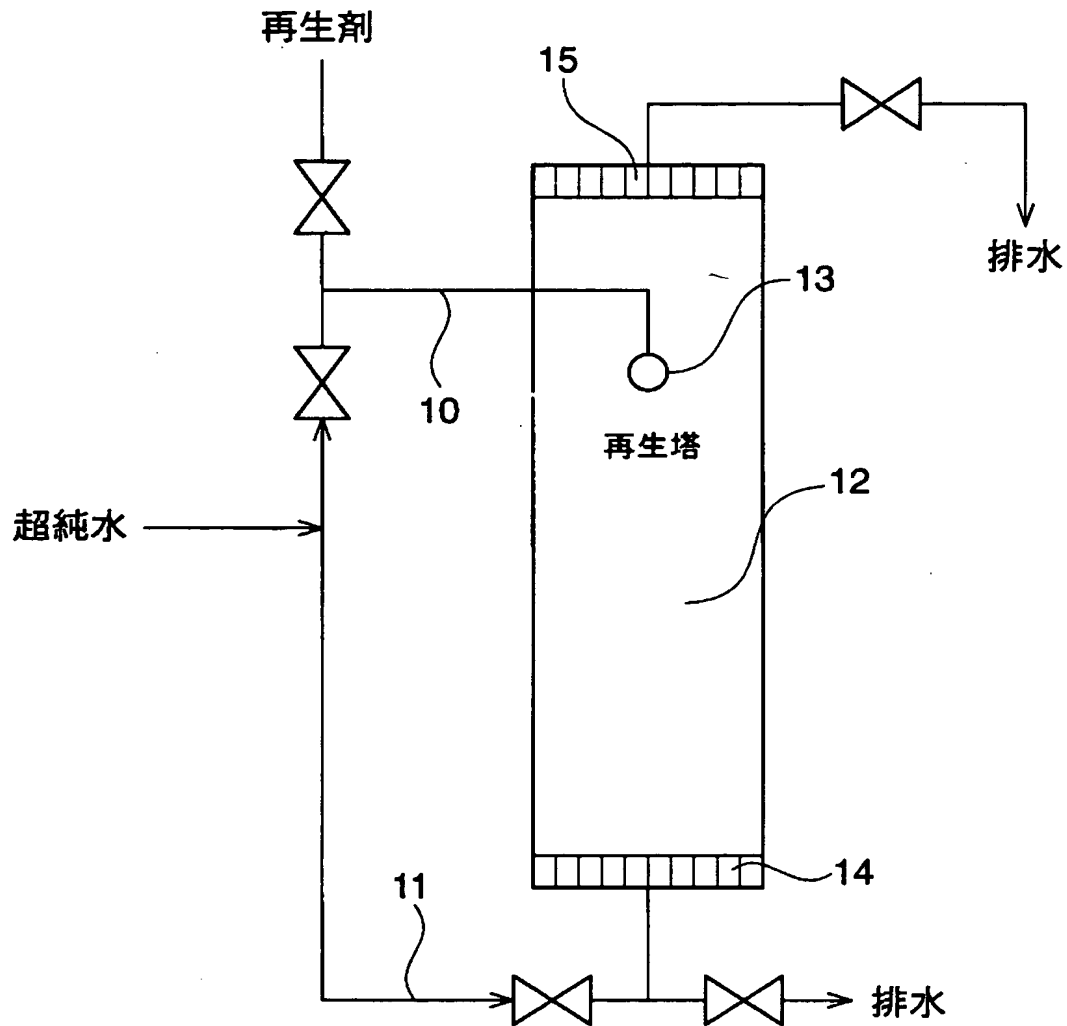
【図 2】 図 2 は、本発明に係るイオン交換樹脂の再生方法において使用される超純水通液口の概略断面図を示す。

【符号の説明】

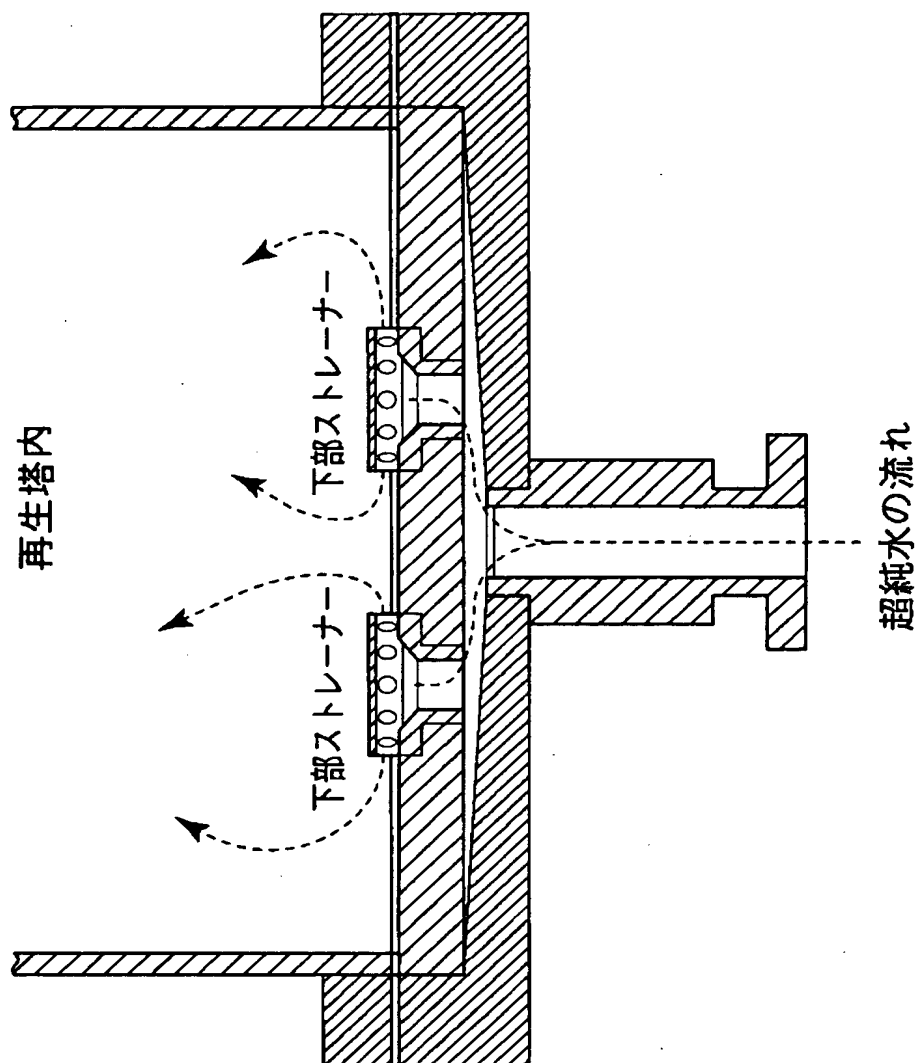
- 1 0、1 1 ……配管ライン
- 1 2 ……再生塔
- 1 3 ……上部ノズル
- 1 4 ……下部ストレーナー
- 1 5 ……上部ストレーナー

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

精製のイオン交換樹脂塔内に再生剤を混入させることなく、効率よく均一にイオン交換樹脂を再生することが可能なイオン交換樹脂の再生方法を提供する。

【解決手段】

使用済みイオン交換樹脂を充填した再生塔のイオン交換樹脂を再生するに際し、再生塔内上部より、再生剤水溶液を下方に通液した後、超純水を再生塔の下方より上方に通液する操作を一工程とし、その工程を少なくとも2回繰り返すイオン交換樹脂の再生方法。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [300046821]

1. 変更年月日 2000年 6月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋本町三丁目1番13号

氏 名 三徳化学工業株式会社